



11011 U.S. PTO  
09/836643  
04/18/01

# BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

## COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 22 MARS 2001

Pour le Directeur général de l'Institut  
national de la propriété industrielle  
Le Chef du Département des brevets

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'M. Planche', enclosed within a large, loopy oval stroke.

Martine PLANCHE



1011 U.S. PAT.  
09/836643  
04/18/01

PATENT

Customer Number: 22,852  
Attorney Docket No. 05725.0879-00

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application of:

Sylvain KRAVTCHENKO et al.

Application No.: New U.S. Patent Application

Filed: April 18, 2001

For: COMPOSITIONS FOR OXIDATION  
DYEING KERATINOUS FIBERS  
COMPRISING AT LEAST ONE 1-(4-  
AMINOPHENYL)PYRROLIDINE AND AT  
LEAST ONE THICKENING POLYMER  
COMPRISING AT LEAST ONE SUGAR  
UNIT, AND DYEING METHODS

Group Art Unit: Unassigned

Examiner: Unassigned

CLAIM FOR PRIORITY

Assistant Commissioner for Patents  
Washington, D.C. 20231

Sir:

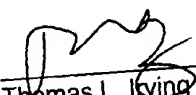
Under the provisions of Section 119 of 35 U.S.C., Applicants hereby claim the benefit of the filing date of French Patent Application No. 00 04992, filed April 18, 2000, for the above identified United States Patent Application.

In support of Applicants' claim for priority, filed herewith is one certified copy of French Patent Application No. 00 04992.

If any fees are due in connection with the filing of this paper, the Commissioner is authorized to charge our Deposit Account No. 06-0916.

Respectfully submitted,

FINNEGAN, HENDERSON, FARABOW,  
GARRETT & DUNNER, L.L.P.

By:   
Thomas L. Irving  
Reg. No. 28,619

Date: April 18, 2001

LAW OFFICES  
FINNEGAN, HENDERSON,  
FARABOW, GARRETT,  
& DUNNER, L.L.P.  
1300 I STREET, N.W.  
WASHINGTON, DC 20005  
202-408-4000





26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08  
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 94 86 54

# BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 1/2

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

08 540 W / 260899

<b>REMISE DES PIÈCES</b> DATE <b>18 AVRIL 2000</b> LIEU <b>75 INPI PARIS</b> N° D'ENREGISTREMENT <b>0004992</b> NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE PAR L'INPI <b>18 AVR. 2000</b>		<b>1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE</b>  L'OREAL - DP L. MISZPUTEN 6 rue Sincholle 92585 CLICHY CEDEX	
<b>Vos références pour ce dossier</b> (facultatif) OA00079/FA			
<b>Confirmation d'un dépôt par télécopie</b> <input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie			
<b>2 NATURE DE LA DEMANDE</b>		<b>Cochez l'une des 4 cases suivantes</b>	
Demande de brevet <input checked="" type="checkbox"/>			
Demande de certificat d'utilité <input type="checkbox"/>			
Demande divisionnaire <input type="checkbox"/>			
Demande de brevet initiale N° _____ Date ____/____/____			
ou demande de certificat d'utilité initiale N° _____ Date ____/____/____			
Transformation d'une demande de brevet européen <i>Demande de brevet initiale</i> <input type="checkbox"/> N° _____ Date ____/____/____			
<b>3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)</b> Composition pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques comprenant une 1-(4-Aminophenyl)-Pyrrolidine et un polymère épaississant à motif sucre			
<b>4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE</b>		Pays ou organisation _____ N° _____ Date ____/____/____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date ____/____/____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date ____/____/____ <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
<b>5 DEMANDEUR</b>		<input type="checkbox"/> S'il y a d'autres demandeurs, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
Nom ou dénomination sociale		L'OREAL	
Prénoms			
Forme juridique		SA	
N° SIREN		. . . . .	
Code APE-NAF		. . . . .	
Adresse	Rue	14 rue Royale	
	Code postal et ville	75008	PARIS
Pays		FRANCE	
Nationalité		Française	
N° de téléphone (facultatif)			
N° de télécopie (facultatif)			
Adresse électronique (facultatif)			

**BREVET D'INVENTION  
CERTIFICAT D'UTILITÉ**

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 2/2

REMISE DES PIÈCES DATE <b>15 AVRIL 2008</b> LIEU <b>75 INPI PARIS</b> N° D'ENREGISTREMENT <b>0004992</b> NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI		DB 540 W / 260899	
<b>Vos références pour ce dossier :</b> <i>(facultatif)</i>		OA00079/FA	
<b>6 MANDATAIRE</b>			
Nom		MISZPUTEN	
Prénom		Française	
Cabinet ou Société		L'OREAL	
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel			
Adresse	Rue	6 rue Sincholle	
	Code postal et ville	92585	CLICHY CEDEX
N° de téléphone <i>(facultatif)</i>		01.47.56.88.03	
N° de télécopie <i>(facultatif)</i>		01.47.56.73.88	
Adresse électronique <i>(facultatif)</i>			
<b>7 INVENTEUR (S)</b>			
Les inventeurs sont les demandeurs		<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non <b>Dans ce cas fournir une désignation d'inventeur(s) séparée</b>	
<b>8 RAPPORT DE RECHERCHE</b>		<b>Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)</b>	
Établissement immédiat ou établissement différé		<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	
Paiement échelonné de la redevance		<b>Paiement en trois versements, uniquement pour les personnes physiques</b> <input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non	
<b>RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES</b>		<b>Uniquement pour les personnes physiques</b> <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention <i>(joindre un avis de non-imposition)</i> <input type="checkbox"/> Requête antérieurement à ce dépôt <i>(joindre une copie de la décision d'admission pour cette invention ou indiquer sa référence):</i>	
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes			
<b>10 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE</b> (Nom et qualité du signataire) L. MISZPUTEN		<b>VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI</b>	



DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg

75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

# BREVET D'INVENTION

## CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



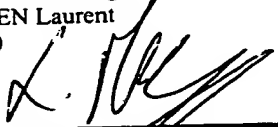
N° 11235\*02

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1.. / 1..

(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 W / 260899

<b>Vos références pour ce dossier</b> (facultatif)		OA00079/FA	
<b>N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL</b>		0004992	
<b>TITRE DE L'INVENTION</b> (200 caractères ou espaces maximum) Composition pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques comprenant une 1-(4-aminophenyl)pyrrolidine et un polymère épaississant à motif sucre			
<b>LE(S) DEMANDEUR(S) :</b> L'OREAL			
<b>DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :</b> (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).			
<b>Nom</b>		KRAVTCHENKO	
<b>Prénoms</b>		Sylvain	
<b>Adresse</b>	<b>Rue</b>	16 avenue du Bel Air	
	<b>Code postal et ville</b>	75012	PARIS
<b>Société d'appartenance</b> (facultatif)			
<b>Nom</b>		LAGRANGE	
<b>Prénoms</b>		Alain	
<b>Adresse</b>	<b>Rue</b>	5 rue de Montry	
	<b>Code postal et ville</b>	77700	COUPVRAY
<b>Société d'appartenance</b> (facultatif)			
<b>Nom</b>			
<b>Prénoms</b>			
<b>Adresse</b>	<b>Rue</b>		
	<b>Code postal et ville</b>		
<b>Société d'appartenance</b> (facultatif)			
<b>DATE ET SIGNATURE(S)</b> <b>DU (DES) DEMANDEUR(S)</b> <b>OU DU MANDATAIRE</b> (Nom et qualité du signataire) MISZPUTEN Laurent 11/07/2000 			

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire. Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.

# DOCUMENT COMPORTANT DES MODIFICATIONS

PAGE(S) DE LA DESCRIPTION OU DES REVENDICATIONS OU PLANCHE(S) DE DESSIN			R.M.*	DATE DE LA CORRESPONDANCE	TAMPON DATEUR DU CORRECTEUR
Modifiée(s)	Supprimée(s)	Ajoutée(s)			
27			X	03 JUILLET 00	AMH 13 JUIL. 2000

Un changement apporté à la rédaction des revendications d'origine, sauf si celui-ci découle des dispositions de l'article R.612-36 du code de la Propriété Intellectuelle, est signalé par la mention «R.M.» (revendications modifiées).



**COMPOSITION POUR LA TEINTURE D'OXYDATION DES FIBRES  
KERATINIQUES COMPRENANT UNE 1-(4-AMINOPHENYL)-PYRROLIDINE  
ET UN POLYMERE EPAISSISSANT A MOTIF SUCRE**

5 La présente invention concerne une composition pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, comprenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins une base d'oxydation choisie parmi les 1-(4-aminophényl)-pyrrolidines et leurs sels d'addition avec un acide, et au moins un polymère épaississant comportant au  
10 moins un motif sucre.

Il est connu de teindre les fibres kératiniques et en particulier les cheveux humains, avec des compositions de teinture contenant des précurseurs de colorants d'oxydation, généralement appelés "bases d'oxydation", en particulier  
15 des ortho- ou para- phénylènediamines, des ortho- ou para- aminophénols, et des bases hétérocycliques.

Les précurseurs de colorants d'oxydation sont des composés initialement peu ou pas colorés qui développent leur pouvoir tinctorial au sein du cheveu en présence  
20 d'agents oxydants en conduisant à la formation de composés colorés. La formation de ces composés colorés résulte, soit d'une condensation oxydative des "bases d'oxydation" sur elles-mêmes, soit d'une condensation oxydative des "bases d'oxydation" sur des composés modificateurs de coloration, ou "coupleurs", qui sont généralement présents dans les compositions tinctoriales  
25 utilisées en teinture d'oxydation et sont représentés plus particulièrement par des métaphénylènediamines, des méta-aminophénols et des métadiphénols, et certains composés hétérocycliques.

La variété des molécules mises en jeu, qui sont constituées d'une part par les  
30 "bases d'oxydation" et d'autre part par les "coupleurs", permet l'obtention d'une palette très riche en coloris.

La coloration dite "permanente" obtenue grâce à ces colorants d'oxydation, doit par ailleurs satisfaire un certain nombre d'exigences. Ainsi, elle doit permettre

d'obtenir des nuances dans l'intensité souhaitée et présenter une bonne tenue face aux agents extérieurs (lumière, intempéries, lavage, ondulation permanente, transpiration, frottements).

- 5 Les colorants doivent également permettre de couvrir les cheveux blancs, et être enfin les moins sélectifs possible, c'est à dire permettre d'obtenir des écarts de coloration les plus faibles possible tout au long d'une même fibre kératinique, qui peut être en effet différemment sensibilisée (i.e. abîmée) entre sa pointe et sa racine.

10

Ainsi, il est connu de longue date et d'un usage très répandu, de teindre les cheveux de façon permanente avec des produits de couplage de la paraphénylènediamine (PPD) en présence de peroxyde d'hydrogène. Cependant, de nouvelles bases d'oxydation mieux tolérées ont été recherchées et proposées

15 comme alternatives à la PPD. Parmi elles, la base tertiaire N,N-bis( $\beta$ -hydroxyéthyl)-paraphénylènediamine a été largement utilisée dans les produits de teinture capillaire du commerce.

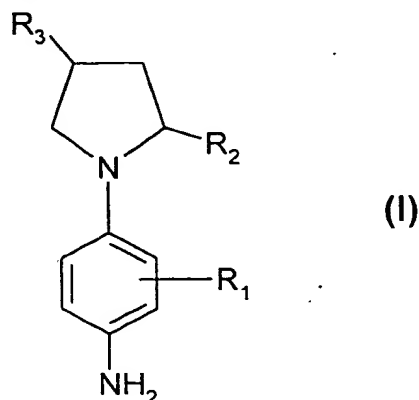
- Cependant, les colorations obtenues en mettant en œuvre ces compositions ne sont pas toujours assez puissantes, chromatiques, ou résistantes aux différentes
- 20 agressions que peuvent subir les cheveux.

- Or, la Demanderesse vient maintenant de découvrir qu'il est possible d'obtenir de nouvelles teintures d'oxydation, capables de conduire à des colorations aux nuances variées, chromatiques, puissantes, esthétiques, peu sélectives, et
- 25 résistant bien aux diverses agressions que peuvent subir les fibres, en associant au moins une base d'oxydation choisie parmi les 1-(4-aminophényl)-pyrrolidines et leurs sels d'addition avec un acide et au moins un polymère épaississant comportant au moins un motif sucre.

- 30 Cette découverte est à la base de la présente invention.

L'invention a donc pour premier objet une composition pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, comprenant dans un milieu approprié pour la teinture,

- (i) au moins une 1-(4-aminophényl)-pyrrolidine de formule (I) suivante à titre de  
5 précurseur de colorant d'oxydation :



dans laquelle,

- R<sub>1</sub> désigne un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, ou  
10 monohydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>, ou polyhydroxyalkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub> ;

R<sub>2</sub> désigne un atome d'hydrogène, un radical -CONH<sub>2</sub>, ou monohydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>, ou polyhydroxyalkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub> ;

R<sub>3</sub> désigne un atome d'hydrogène, ou un radical OH ;

et ses sels d'addition avec un acide,

15

**caractérisée** par le fait qu'elle comprend en outre au moins un polymère épaississant comportant au moins un motif sucre.

- Par "motif sucre", on désigne au sens de la présente invention, une portion  
20 monosaccharidique (i.e. monosaccharide ou oside ou sucre simple) ou une portion oligosaccharidique (chaînes courtes formées de l'enchaînement d'unités monosaccharidiques, éventuellement différentes) ou une portion polysaccharidique [longues chaînes constituées d'unités monosaccharidiques, éventuellement différentes, i.e. polyholosides ou polyosides (homopolyosides ou  
25 hétéropolyosides)]. Les unités saccharidiques peuvent être en outre substituées par des groupements alkyl, ou hydroxyalkyl, ou alcoxy, ou acyloxy, ou carboxyle.

Les sels d'addition avec un acide des 1-(4-aminophényl)-pyrrolidines de formule (I) utilisables dans les compositions tinctoriales selon l'invention sont notamment choisis parmi les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates, les tartrates, les  
5 lactates et les acétates.

La composition tinctoriale conforme à l'invention ainsi définie, conduit après mélange avec une composition oxydante, à des colorations dans des nuances variées, chromatiques, puissantes, esthétiques, présentant une faible sélectivité  
10 et d'excellentes propriétés de résistances à la fois vis-à-vis des agents atmosphériques tels que la lumière et les intempéries et vis-à-vis de la transpiration et des différents traitements que peuvent subir les cheveux.

Un autre objet de l'invention porte sur une composition prête à l'emploi pour la  
15 teinture d'oxydation des fibres kératiniques qui comprend, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins une 1-(4-aminophényl)-pyrrolidine de formule (I), au moins un polymère épaississant comportant au moins un motif sucre et au moins un agent oxydant.

Par composition prête à l'emploi, on entend au sens de la présente invention,  
20 toute composition destinée à être appliquée immédiatement sur les fibres kératiniques.

L'invention vise également un procédé de teinture d'oxydation des fibres kératiniques, et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les  
25 cheveux, consistant à appliquer sur les fibres une composition colorante contenant dans un milieu approprié pour la teinture, au moins une 1-(4-aminophényl)-pyrrolidine de formule (I), la couleur étant révélée à pH alcalin, neutre ou acide à l'aide d'une composition oxydante qui est mélangée juste au moment de l'emploi à la composition colorante ou qui est appliquée  
30 séquentiellement sans rinçage intermédiaire, au moins un polymère épaississant comportant au moins un motif sucre étant présent dans la composition colorante et/ou oxydante.

L'invention a également pour objet des dispositifs de teinture à plusieurs compartiments ou " kits " pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux.

De tels dispositifs comportent un premier compartiment contenant au moins une

- 5 1-(4-aminophényl)-pyrrolidine de formule (I) et un deuxième compartiment contenant un agent oxydant, au moins un polymère épaississant comportant au moins un motif sucre, étant présent dans le premier compartiment et/ou dans le second compartiment.

- 10 Un autre dispositif de teinture à plusieurs compartiments comporte au moins un compartiment contenant au moins une 1-(4-aminophényl)-pyrrolidine de formule (I), au moins un compartiment contenant au moins un polymère épaississant comportant au moins un motif sucre, et au moins un autre compartiment contenant au moins un agent oxydant.

15

Mais d'autres caractéristiques, aspects, objets et avantages de l'invention apparaîtront encore plus clairement à la lecture de la description et des exemples qui suivent.

- 20 Le ou les 1-(4-aminophényl)-pyrrolidines de formule (I) selon l'invention sont des composés bien connus de l'homme de l'art et notamment décrits et préparés dans les brevets américains N°- 5851237, 5876464, et 5993491.

Selon la présente invention, on préfère tout particulièrement utiliser des 1-(4-

- 25 aminophényl)-pyrrolidines de formule (I) pour laquelle :

- R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> et R<sub>3</sub> désignent un atome d'hydrogène; le composé de formule (I) est alors la 1-(4-aminophényl)-pyrrolidine,

ou,

- R<sub>1</sub> et R<sub>3</sub> désignent un atome d'hydrogène et R<sub>2</sub> désigne le radical -CH<sub>2</sub>OH; le

- 30 composé de formule (I) est alors le 1-(4-aminophényl)-2-pyrrolidineméthanol,

ou,

- R<sub>1</sub> désigne un atome d'hydrogène, R<sub>2</sub> désigne le radical -CH<sub>2</sub>OH et R<sub>3</sub> désigne le radical OH; le composé de formule (I) est alors le 1-(4-aminophényl)-4-hydroxy-2-pyrrolidinéméthanol,

ou,

- 5 - R<sub>1</sub> et R<sub>3</sub> désignent un atome d'hydrogène et R<sub>2</sub> désigne le radical -CONH<sub>2</sub>; le composé de formule (I) est alors la N-(4-aminophényl)-prolineamide.

Le ou les 1-(4-aminophényl)-pyrrolidines de formule (I) utilisés conformément à l'invention représentent de préférence de 0,001 à 10 % en poids environ du poids  
10 total de la composition conforme à l'invention et encore plus préférentiellement de 0,01 à 8% environ de ce poids.

Selon la présente invention, le ou les polymères épaississants comportant au moins un motif sucre sont choisis parmi :

- 15 (1) - les gommes de guar non-ioniques;  
(2) - les gommes de biopolysaccharides d'origine microbienne telles que les gommes de Scléroglycane ou de Xanthane;  
(3) - les gommes issues d'exudats végétaux telles que les gommes Arabique, Ghatti, Karaya, Tragacanth, Carrageenan, Agar et Caroube;  
20 (4) - les pectines;  
(5) - les alginates;  
(6) - les amidons;  
(7) - les hydroxyalkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)celluloses et carboxyalkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)celluloses.

25 Les gommes de guar non ioniques peuvent être modifiées ou non modifiées.

Les gommes de guar non modifiées sont par exemple les produits vendus sous la dénomination VIDOGLUM GH 175 par la société UNIPLECTINE, et sous les dénominations MEYPRO-GUAR 50 et JAGUAR C par la société MEYHALL.

30 Les gommes de guar non-ioniques modifiées sont notamment modifiées par des groupements hydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>.

Parmi les groupements hydroxyalkyle, on peut mentionner à titre d'exemple, les groupements hydroxyméthyle, hydroxyéthyle, hydroxypropyle et hydroxybutyle.

Ces gommés de guar sont bien connues de l'état de la technique et peuvent, par exemple être préparées en faisant réagir des oxydes d'alcènes correspondants, tels que par exemple des oxydes de propylène, avec la gomme de guar de façon à obtenir une gomme de guar modifiée par des groupements hydroxypropyle.

- 5 Le taux d'hydroxyalkylation, qui correspond au nombre de molécules d'oxyde d'alkylène consommées par le nombre de fonctions hydroxyle libres présentes sur la gomme de guar, varie de préférence de 0,4 à 1,2.

De telles gommés de guar non-ioniques éventuellement modifiées par des groupements hydroxyalkyle sont par exemple vendues sous les dénominations  
10 commerciales JAGUAR HP8, JAGUAR HP60 et JAGUAR HP120, JAGUAR DC 293 et JAGUAR HP 105 par la société RHONE POULENC (MEYHALL) ou sous la dénomination GALACTASOL 4H4FD2 par la société AQUALON.

Les gommés de biopolysaccharides d'origine microbienne telles que les gommés  
15 de scléroglycane ou de xanthane, les gommés issues d'exudats végétaux telles que les gommés Aabique, gomme Ghatti, gomme Karaya, Tragacanthé, Carrageenane, Agar et Caroubé, les hydroxyalkylcelluloses et les carboxyméthylcelluloses, les pectines, les alginates et les amidons sont bien connus de l'homme de l'art et décrits notamment dans l'ouvrage de Robert L.  
20 DAVIDSON intitulé "Handbook of Water soluble gums and resins" édité chez Mc Graw Hill Book Company (1980).

Parmi ces gommés, les scléroglycans plus particulièrement utilisés selon la présente invention, sont représentés par les produits vendus sous la  
25 dénomination ACTIGUM CS par la société SANOFI BIO INDUSTRIES et en particulier ACTIGUM CS 11 et sous la dénomination AMIGEL par la société ALBAN MULLER INTERNATIONAL. D'autres scléroglycans tels que celui traité au glyoxal dans la demande de brevet français N°2633940 peuvent également être utilisés.

30

Les Xanthanes plus particulièrement utilisés selon la présente invention, sont représentés par les produits vendus sous les dénominations KELTROL, KELTROL T, KELTROL TF, KELTROL BT, KELTROL RD, KELTROL CG par la

société NUTRASWEET KELCO, ou sous les dénominations RHODICARE S, RHODICARE H par la société RHODIA CHIMIE.

Les hydroxyalkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)celluloses sont plus particulièrement des  
 5 hydroxyéthylcelluloses telles que celles vendues sous les dénominations  
 CELLOSIZÉ QP3L, CELLOSIZÉ QP4400H, CELLOSIZÉ QP30000H,  
 CELLOSIZÉ HEC30000A, CELLOSIZÉ POLYMER PCG10, par la société  
 AMERCHOL, ou NATROSOL 250HHR, NATROSOL 250MR, NATROSOL  
 250M, NATROSOL 250HHXR, NATROSOL 250HHX, NATROSOL 250HR,  
 10 NATROSOL HX, par la société HERCULES, ou encore TYLOSE H1000 par la  
 société HOECHST.

Les hydroxyalkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)celluloses sont également plus particulièrement des  
 hydroxypropylcelluloses comme les produits vendus sous les dénominations  
 KLUCÉL EF, KLUCÉL H, KLUCÉL LHF, KLUCÉL MF, KLUCÉL G, par la  
 15 société AQUALON.

Parmi les carboxyalkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)celluloses, on utilise de préférence la  
 carboxyméthylcellulose dont on peut citer les produits vendus sous les  
 dénominations BLANOSE 7M8/SF, BLANOSE RAFFINEE 7M, BLANOSE 7LF,  
 20 BLANOSE 7MF, BLANOSE 9M31F, BLANOSE 12M31XP, BLANOSE 12M31P,  
 BLANOSE 9M31XF, BLANOSE 7H, BLANOSE 7M31, BLANOSE 7H3SXF, par  
 la société AQUALON, ou encore AQUASORB A500 et AMBERGUM 1221, par le  
 société HERCULES, ou encore CELLOGEN HP810A et CELLOGEN HP6HS9,  
 par la société MONTELLO, ou encore PRIMELLOSE par la société AVEBE.

25

Les polymères épaississants comportant au moins un motif sucre utilisés dans les  
 compositions de la présente invention sont présents de préférence à raison de  
 0,01 à 10% environ en poids, en particulier à raison de 0,1 à 5% environ en poids  
 par rapport au poids total de la composition .

30

De préférence, les compositions de l'invention contiennent au moins un coupleur.  
 Parmi ces coupleurs, on peut notamment citer les métaphénylènediamines, les  
 méta-aminophénols, les métadiphénols, les naphtols et les coupleurs



hétérocycliques tels que par exemple les dérivés indoliques, les dérivés indoliniques, le sésamol et ses dérivés, les dérivés pyridiniques, les dérivés pyrazolotriazoles, les pyrazolones, les indazoles, les benzimidazoles, les benzothiazoles, les benzoxazoles, les 1,3-benzodioxoles, les quinolines et leurs sels d'addition avec un acide.

Ces coupleurs sont plus particulièrement choisis parmi le 2,4-diamino 1-( $\beta$ -hydroxyéthoxy) benzène, le 2-méthyl 5-amino phénol, le 5-N-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino 2-méthyl phénol, le 3-amino phénol, le 1,3-dihydroxy benzène, le 1,3-dihydroxy 2-méthyl benzène, le 4-chloro 1,3-dihydroxy benzène, le 2-amino 4-( $\beta$ -hydroxyéthylamino) 1-méthoxy benzène, le 1,3-diamino benzène, le 1,3-bis-(2,4-diaminophénoxy) propane, le sésamol, le 1-amino 2-méthoxy 4,5-méthylènedioxy benzène, l' $\alpha$ -naphtol, le 6-hydroxy indole, le 4-hydroxy indole, le 4-hydroxy N-méthyl indole, la 6-hydroxy indoline, la 2,6-dihydroxy 4-méthyl pyridine, le 1-H 3-méthyl pyrazole 5-one, le 1-phényl 3-méthyl pyrazole 5-one, la 2-amino 3-hydroxypyridine, le 3,6-diméthyl-pyrazolo-[3,2-c]-1,2,4-triazole, le 2,6-diméthyl-pyrazolo-[1,5-b]-1,2,4-triazole et leurs sels d'addition avec un acide.

Le ou les coupleurs peuvent être présents dans la dite composition selon l'invention à une concentration comprise entre 0,0001 et 15% en poids par rapport au poids total de la composition.

La composition tinctoriale conforme à l'invention peut, en outre, renfermer au moins une base d'oxydation additionnelle différente des 1-(4-aminophényl)-pyrrolidines de formule (I) et/ou au moins un colorant direct.

Parmi les bases d'oxydation additionnelles utilisables selon l'invention, on peut citer la paraphénylènediamine, la paratoluylènediamine, la 2-hydroxyéthyl-paraphénylènediamine, la 1-N,N-bis(2-hydroxyéthyl)-paraphénylènediamine, les para-aminophénols tels que le 3-méthyl-4-aminophénol et le 4-aminophénol, les orthophénylènes diamines, les orthoaminophénols, les bases doubles, les bases hétérocycliques comme les pyrimidines telles que la 2,4,5,6-tétraaminopyrimidine ou comme les pyrazoles tel que le 1-(2-hydroxyéthyl)-4,5-diamino-pyrazole, et leurs sels d'addition avec un acide.

La ou les bases d'oxydation additionnelles peuvent être présentes à une concentration comprise entre 0,0001 et 15% en poids par rapport au poids total de ladite composition.

5 Les colorants directs utilisés notamment pour modifier les nuances en les enrichissant de reflets peuvent alors être choisis parmi les colorants nitrés, azoïques ou anthraquinoniques, neutres, cationiques ou anioniques dans la proportion pondérale d'environ 0,001 à 20% et de préférence de 0,01 à 10% du poids total de la composition.

10 Le milieu de la composition approprié pour la teinture est de préférence un milieu aqueux constitué par de l'eau et peut avantageusement contenir des solvants organiques acceptables sur le plan cosmétique, dont plus particulièrement, des alcools tels que l'alcool éthylique, l'alcool isopropylique, l'alcool benzylique, et l'alcool phényléthylique, ou des glycols ou éthers de glycol tels que, par exemple,  
 15 les éthers monométhylque, monoéthylque et monobutylque d'éthylèneglycol, le propylèneglycol ou ses éthers tels que, par exemple, le monométhyléther de propylèneglycol, le butylèneglycol, le dipropylèneglycol ainsi que les alkyléthers de diéthylèneglycol comme par exemple, le monoéthyléther ou le monobutyléther du diéthylèneglycol, dans des concentrations comprises entre environ 0,5 et 20%  
 20 et, de préférence, entre environ 2 et 10% en poids par rapport au poids total de la composition.

La composition selon l'invention peut encore contenir une quantité efficace d'autres agents, par ailleurs antérieurement connus en coloration d'oxydation, tels  
 25 que divers adjuvants usuels comme des séquestrants tel que l'EDTA et l'acide étidronique, des filtres UV, des cires, des silicones volatiles ou non, cycliques ou linéaires ou ramifiées, des conservateurs, des céramides, des pseudocéramides, des huiles végétales, minérales ou de synthèse, les vitamines ou provitamines comme le panthénol, des opacifiants, et d'autres agents épaississants que ceux  
 30 définis selon la présente invention ainsi que des polymères cationiques.

#### Polymères cationiques

Au sens de la présente invention, l'expression "polymère cationique" désigne tout polymère contenant des groupements cationiques et/ou des groupements ionisables en groupements cationiques.

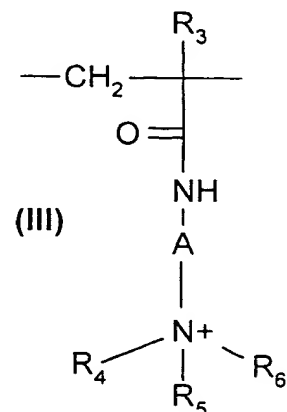
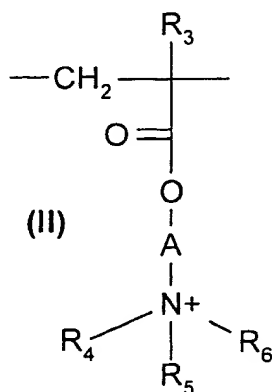
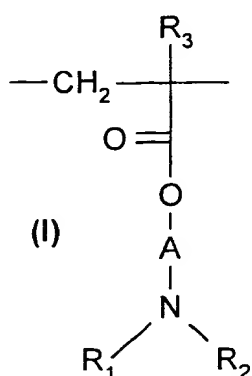
Les polymères cationiques utilisables conformément à la présente invention peuvent être choisis parmi tous ceux déjà connus en soi comme améliorant les propriétés cosmétiques des cheveux, à savoir notamment ceux décrits dans la demande de brevet EP-A-337 354 et dans les brevets français FR-2 270 846, 2 383 660, 2 598 611, 2 470 596 et 2 519 863.

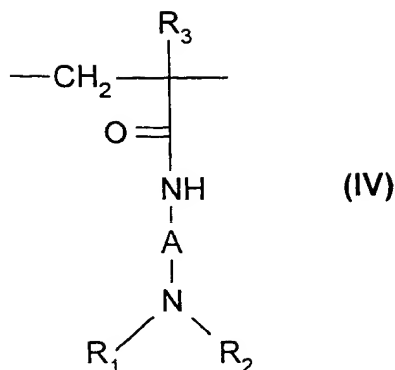
Les polymères cationiques préférés sont choisis parmi ceux qui contiennent des motifs comportant des groupements amine primaire, secondaire, tertiaire et/ou quaternaire pouvant, soit faire partie de la chaîne principale polymère, soit être portés par un substituant latéral directement relié à celle-ci.

Les polymères cationiques utilisés ont généralement une masse moléculaire moyenne en nombre comprise entre 500 et  $5 \cdot 10^6$  environ, et de préférence comprise entre  $10^3$  et  $3 \cdot 10^6$  environ.

Parmi les polymères cationiques, on peut citer plus particulièrement les polymères du type polyamine, polyaminoamide et polyammonium quaternaire. Ce sont des produits connus. Ils sont notamment décrits dans les brevets français n° 2 505 348 ou 2 542 997. Parmi lesdits polymères, on peut citer :

(1) Les homopolymères ou copolymères dérivés d'esters ou d'amides acryliques ou méthacryliques et comportant au moins un des motifs de formules (I), (II), (III) ou (IV) suivantes:





dans lesquelles:

R<sub>3</sub>, identiques ou différents, désignent un atome d'hydrogène ou un radical CH<sub>3</sub>;

A, identiques ou différents, représentent un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, de 1 à 6 atomes de carbone, de préférence 2 ou 3 atomes de carbone ou un groupe hydroxyalkyle de 1 à 4 atomes de carbone ;

R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub>, identiques ou différents, représentent un groupe alkyle ayant de 1 à 18 atomes de carbone ou un radical benzyle et de préférence un groupe alkyle ayant de 1 à 6 atomes de carbone;

10 R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub>, identiques ou différents, représentent hydrogène ou un groupe alkyle ayant de 1 à 6 atomes de carbone et de préférence méthyle ou éthyle;

X désigne un anion dérivé d'un acide minéral ou organique tel qu'un anion méthosulfate ou un halogénure tel que chlorure ou bromure.

15 Les polymères de la famille (1) peuvent contenir en outre un ou plusieurs motifs dérivant de comonomères pouvant être choisis dans la famille des acrylamides, méthacrylamides, diacétones acrylamides, acrylamides et méthacrylamides substitués sur l'azote par des alkyles inférieurs (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), des acides acryliques ou méthacryliques ou leurs esters, des vinylactames tels que la vinylpyrrolidone ou  
20 le vinylcaprolactame, des esters vinyliques.

Ainsi, parmi ces polymères de la famille (1), on peut citer :

- les copolymères d'acrylamide et de diméthylaminoéthyl méthacrylate quaternisé au sulfate de diméthyle ou avec un holo-génure de diméthyle, tel que celui vendu sous la dénomination HERCOFLOC par la société HERCULES,

- les copolymères d'acrylamide et de chlorure de méthacryloyloxyéthyltriméthylammonium décrits par exemple dans la demande de brevet EP-A-080976 et vendus sous la dénomination BINA QUAT P 100 par la société CIBA GEIGY,
- le copolymère d'acrylamide et de méthosulfate de méthacryloyloxyéthyltriméthylammonium vendu sous la dénomination RETEN par la société HERCULES,
- les copolymères vinylpyrrolidone / acrylate ou méthacrylate de dialkylaminoalkyle quaternisés ou non, tels que les produits vendus sous la dénomination "GAFQUAT" par la société ISP comme par exemple "GAFQUAT 734" ou "GAFQUAT 755" ou bien les produits dénommés "COPOLYMER 845, 958 et 937". Ces polymères sont décrits en détail dans les brevets français 2.077.143 et 2.393.573,
- les terpolymères méthacrylate de diméthyl amino éthyle/ vinylcaprolactame/ vinylpyrrolidone tel que le produit vendu sous la dénomination GAFFIX VC 713 par la société ISP,
- les copolymère vinylpyrrolidone / méthacrylamidopropyl diméthylamine commercialisés notamment sous la dénomination STYLEZE CC 10 par ISP,
- et les copolymères vinylpyrrolidone / méthacrylamide de diméthylaminopropyle quaternisés tel que le produit vendu sous la dénomination "GAFQUAT HS 100" par la société ISP.

20

(2) Les dérivés d'éthers de cellulose comportant des groupements ammonium quaternaire décrits dans le brevet français 1 492 597, et en particulier les polymères commercialisés sous les dénominations "JR" (JR 400, JR 125, JR 30M) ou "LR" (LR 400, LR 30M) par la Société Union Carbide Corporation. Ces polymères sont également définis dans le dictionnaire CTFA comme des ammonium quaternaires d'hydroxyéthylcellulose ayant réagi avec un époxyde substitué par un groupement triméthylammonium.

25

(3) Les dérivés de cellulose cationiques tels que les copolymères de cellulose ou les dérivés de cellulose greffés avec un monomère hydrosoluble d'ammonium quaternaire, et décrits notamment dans le brevet US 4 131 576, tels que les hydroxyalkyl celluloses, comme les hydroxyméthyl-, hydroxyéthyl- ou hydroxypropyl celluloses greffées notamment avec un sel de méthacryloyléthyl

30

triméthylammonium, de méthacrylmidopropyl triméthylammonium, de diméthyl-diallylammonium.

Les produits commercialisés répondant à cette définition sont plus particulièrement les produits vendus sous la dénomination "Celquat L 200" et  
5 "Celquat H 100" par la Société National Starch.

(4) Les polysaccharides cationiques décrits plus particulièrement dans les brevets US 3 589 578 et 4 031 307 tel que les gommes de guar contenant des groupements cationiques trialkylammonium. On utilise par exemple des gommes  
10 de guar modifiées par un sel (par ex. chlorure) de 2,3-époxypropyl triméthylammonium.

De tels produits sont commercialisés notamment sous les dénominations commerciales de JAGUAR C13 S, JAGUAR C 15, JAGUAR C 17 ou JAGUAR C162 par la société MEYHALL.

15

(5) Les polymères constitués de motifs pipérazinyle et de radicaux divalents alkylène ou hydroxyalkylène à chaînes droites ou ramifiées, éventuellement interrompues par des atomes d'oxygène, de soufre, d'azote ou par des cycles aromatiques ou hétérocycliques, ainsi que les produits d'oxydation et/ou de  
20 quaternisation de ces polymères. De tels polymères sont notamment décrits dans les brevets français 2.162.025 et 2.280.361.

(6) Les polyaminoamides solubles dans l'eau préparés en particulier par polycondensation d'un composé acide avec une polyamine ; ces  
25 polyaminoamides peuvent être réticulés par une épihalohydrine, un diépoxyde, un dianhydride, un dianhydride non saturé, un dérivé bis-insaturé, une bis-halohydrine, un bis-azétidinium, une bis-haloacyldiamine, un bis-halogénure d'alkyle ou encore par un oligomère résultant de la réaction d'un composé bifonctionnel réactif vis-à-vis d'une bis-halohydrine, d'un bis-azétidinium, d'une  
30 bis-haloacyldiamine, d'un bis-halogénure d'alkyle, d'une épihalohydrine, d'un diépoxyde ou d'un dérivé bis-insaturé ; l'agent réticulant étant utilisé dans des proportions allant de 0,025 à 0,35 mole par groupement amine du polyaminoamide ; ces polyaminoamides peuvent être alcoylés ou s'ils comportent

une ou plusieurs fonctions amines tertiaires, quaternisées. De tels polymères sont notamment décrits dans les brevets français 2.252.840 et 2.368.508 .

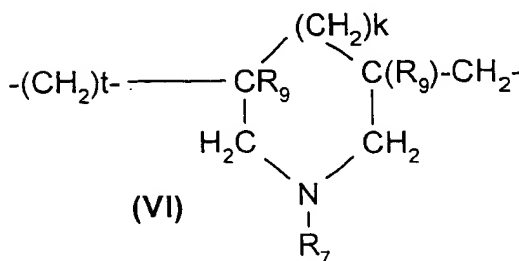
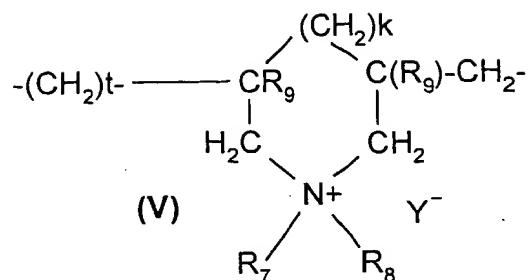
(7) Les dérivés de polyaminoamides résultant de la condensation de polyalcoylènes polyamines avec des acides polycarboxyliques suivie d'une alcoylation par des agents bifonctionnels. On peut citer par exemple les polymères acide adipique-diacoylaminoalcoyldialcoylène triamine dans lesquels le radical alcoyle comporte de 1 à 4 atomes de carbone et désigne de préférence méthyle, éthyle, propyle. De tels polymères sont notamment décrits dans le brevet français 1.583.363.

Parmi ces dérivés, on peut citer plus particulièrement les polymères acide adipique/diméthylaminohydroxypropyl/diéthylène triamine vendus sous la dénomination "Cartaretine F, F4 ou F8" par la société Sandoz.

(8) Les polymères obtenus par réaction d'une polyalkylène polyamine comportant deux groupements amine primaire et au moins un groupement amine secondaire avec un acide dicarboxylique choisi parmi l'acide diglycolique et les acides dicarboxyliques aliphatiques saturés ayant de 3 à 8 atomes de carbone. Le rapport molaire entre le polyalkylène polylamine et l'acide dicarboxylique étant compris entre 0,8 : 1 et 1,4 : 1; le polyaminoamide en résultant étant amené à réagir avec l'épichlorhydrine dans un rapport molaire d'épichlorhydrine par rapport au groupement amine secondaire du polyaminoamide compris entre 0,5 : 1 et 1,8 : 1. De tels polymères sont notamment décrits dans les brevets américains 3.227.615 et 2.961.347.

Des polymères de ce type sont en particulier commercialisés sous la dénomination "Hercosett 57" par la société Hercules Inc. ou bien sous la dénomination de "PD 170" ou "Delsette 101" par la société Hercules dans le cas du copolymère d'acide adipique/époxypropyl/diéthylène-triamine.

(9) Les cyclopolymères d'alkyl diallyl amine ou de dialkyl diallyl ammonium tels que les homopolymères ou copolymères comportant comme constituant principal de la chaîne des motifs répondant aux formules (V) ou (VI) :

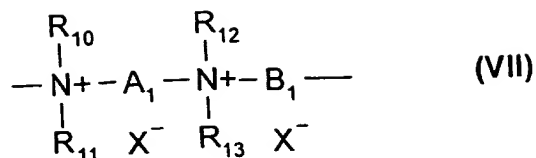


5 formules dans lesquelles k et t sont égaux à 0 ou 1, la somme k + t étant égale à 1 ; R<sub>9</sub> désigne un atome d'hydrogène ou un radical méthyle ; R<sub>7</sub> et R<sub>8</sub>, indépendamment l'un de l'autre, désignent un groupement alkyle ayant de 1 à 22 atomes de carbone, un groupement hydroxyalkyle dans lequel le groupement alkyle a de préférence 1 à 5 atomes de carbone, un groupement amidoalkyle inférieur (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), ou R<sub>7</sub> et R<sub>8</sub> peuvent désigner conjointement avec l'atome
   
 10 d'azote auquel ils sont rattachés, des groupement hétérocycliques, tels que pipéridinyle ou morpholinyle ; R<sub>7</sub> et R<sub>8</sub> indépendamment l'un de l'autre désignent de préférence un groupement alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone ; Y<sup>-</sup> est un anion tel que bromure, chlorure, acétate, borate, citrate, tartrate, bisulfate, bisulfite, sulfate, phosphate. Ces polymères sont notamment décrits dans le
   
 15 brevet français 2.080.759 et dans son certificat d'addition 2.190.406.

Parmi les polymères définis ci-dessus, on peut citer plus particulièrement l'homopolymère de chlorure de diméthyldiallylammonium vendu sous la dénomination "Merquat 100" par la société Calgon (et ses homologues de faible
   
 20 masse moléculaire moyenne en poids) et les copolymères de chlorure de diallyldiméthylammonium et d'acrylamide commercialisés sous la dénomination "MERQUAT 550".

**(10)** Le polymère de diammonium quaternaire contenant des motifs récurrents répondant à la formule :





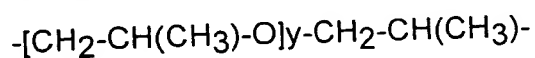
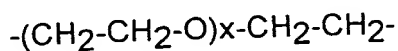
formule (VII) dans laquelle :

R<sub>10</sub>, R<sub>11</sub>, R<sub>12</sub> et R<sub>13</sub>, identiques ou différents, représentent des radicaux aliphatiques, alicycliques, ou arylaliphatiques contenant de 1 à 20 atomes de carbone ou des radicaux hydroxyalkylaliphatiques inférieurs, ou bien R<sub>10</sub>, R<sub>11</sub>, R<sub>12</sub> et R<sub>13</sub>, ensemble ou séparément, constituent avec les atomes d'azote auxquels ils sont rattachés des hétérocycles contenant éventuellement un second hétéroatome autre que l'azote ou bien R<sub>10</sub>, R<sub>11</sub>, R<sub>12</sub> et R<sub>13</sub> représentent un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> linéaire ou ramifié substitué par un groupement nitrile, ester, acyle, amide ou -CO-O- R<sub>14</sub>-D ou -CO-NH- R<sub>14</sub>-D où R<sub>14</sub> est un alkylène et D un groupement ammonium quaternaire ;

A<sub>1</sub> et B<sub>1</sub> représentent des groupements polyméthyléniques contenant de 2 à 20 atomes de carbone pouvant être linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés, et pouvant contenir, liés à ou intercalés dans la chaîne principale, un ou plusieurs cycles aromatiques, ou un ou plusieurs atomes d'oxygène, de soufre ou des groupements sulfoxyde, sulfone, disulfure, amino, alkylamino, hydroxyle, ammonium quaternaire, uréido, amide ou ester, et X<sup>-</sup> désigne un anion dérivé d'un acide minéral ou organique;

A<sub>1</sub>, R<sub>10</sub> et R<sub>12</sub> peuvent former avec les deux atomes d'azote auxquels ils sont rattachés un cycle pipérazinique ; en outre si A<sub>1</sub> désigne un radical alkylène ou hydroxyalkylène linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, B<sub>1</sub> peut également désigner un groupement -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-CO-D-OC-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>- dans lequel D désigne :

a) un reste de glycol de formule : -O-Z-O-, où Z désigne un radical hydrocarboné linéaire ou ramifié ou un groupement répondant à l'une des formules suivantes :



où x et y désignent un nombre entier de 1 à 4, représentant un degré de polymérisation défini et unique ou un nombre quelconque de 1 à 4 représentant un degré de polymérisation moyen ;

- b) un reste de diamine bis-secondaire tel qu'un dérivé de pipérazine ;  
 c) un reste de diamine bis-primaire de formule :  $-\text{NH}-\text{Y}-\text{NH}-$ , où Y désigne un radical hydrocarboné linéaire ou ramifié, ou bien le radical bivalent  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{S}-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$  ;

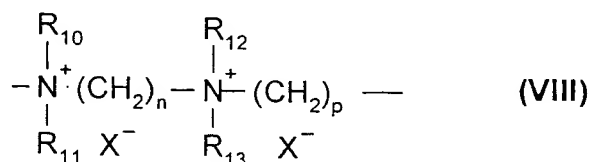
- 5 d) un groupement uréylène de formule :  $-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-$  .

De préférence,  $\text{X}^-$  est un anion tel que le chlorure ou le bromure.

Ces polymères ont une masse moléculaire moyenne en nombre généralement comprise entre 1000 et 100000.

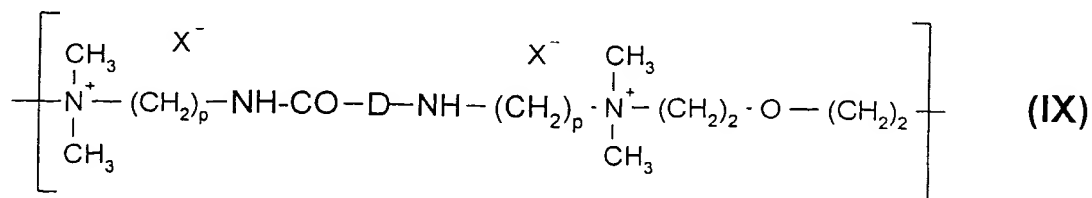
- Des polymères de ce type sont notamment décrits dans les brevets français  
 10 2.320.330, 2.270.846, 2.316.271, 2.336.434 et 2.413.907 et les brevets US  
 2.273.780, 2.375.853, 2.388.614, 2.454.547, 3.206.462, 2.261.002, 2.271.378,  
 3.874.870, 4.001.432, 3.929.990, 3.966.904, 4.005.193, 4.025.617, 4.025.627,  
 4.025.653, 4.026.945 et 4.027.020.

- 15 On peut utiliser plus particulièrement les polymères qui sont constitués de motifs récurrents répondant à la formule (VIII) suivante:



- dans laquelle  $\text{R}_{10}$ ,  $\text{R}_{11}$ ,  $\text{R}_{12}$  et  $\text{R}_{13}$ , identiques ou différents, désignent un radical alkyle ou hydroxyalkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone environ, n et p  
 20 sont des nombres entiers variant de 2 à 20 environ et,  $\text{X}^-$  est un anion dérivé d'un acide minéral ou organique.

(11) Les polymères de polyammonium quaternaire constitués de motifs récurrents de formule (IX) :



dans laquelle p désigne un nombre entier variant de 1 à 6 environ, D peut être nul ou peut représenter un groupement  $-(CH_2)_r-CO-$  dans lequel r désigne un nombre égal à 4 ou à 7,  $X^-$  est un anion ;

De tels polymères peuvent être préparés selon les procédés décrits dans les brevets U.S.A. n° 4 157 388, 4 390 689, 4 702 906, 4 719 282. Ils sont notamment décrits dans la demande de brevet EP-A-122 324.

Parmi eux, on peut par exemple citer, les produits "Mirapol A 15", "Mirapol AD1", "Mirapol AZ1" et "Mirapol 175" vendus par la société Miranol.

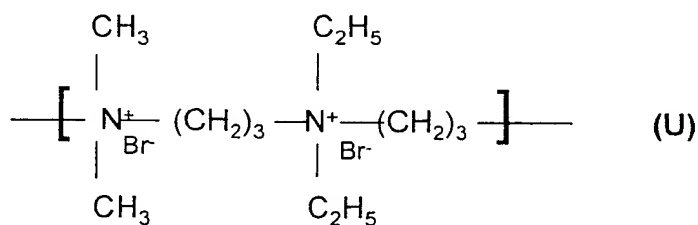
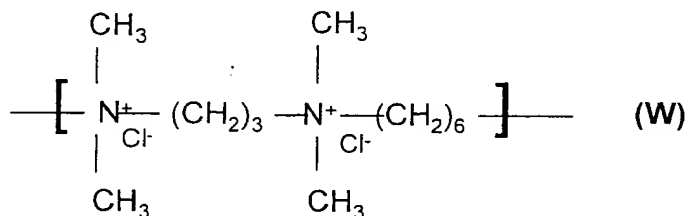
10 (12) Les polymères quaternaires de vinylpyrrolidone et de vinylimidazole tels que par exemple les produits commercialisés sous les dénominations Luviquat FC 905, FC 550 et FC 370 par la société B.A.S.F.

(13) Les polyamines comme le Polyquart H vendu par HENKEL, référencé sous le nom de "POLYETHYLENEGLYCOL (15) TALLOW POLYAMINE" dans le dictionnaire CTFA.

(14) Les polymères réticulés de sels de méthacryloyloxyalkyl( $C_1-C_4$ ) trialkyl( $C_1-C_4$ )ammonium tels que les polymères obtenus par homopolymérisation du diméthylaminoéthylméthacrylate quaternisé par le chlorure de méthyle, ou par copolymérisation de l'acrylamide avec le diméthylaminoéthylméthacrylate quaternisé par le chlorure de méthyle, l'homo ou la copolymérisation étant suivie d'une réticulation par un composé à insaturation oléfinique, en particulier le méthylène bis acrylamide. On peut plus particulièrement utiliser un copolymère réticulé acrylamide/chlorure de méthacryloyloxyéthyl triméthylammonium (20/80 en poids) sous forme de dispersion contenant 50 % en poids dudit copolymère dans de l'huile minérale. Cette dispersion est commercialisée sous le nom de "SALCARE® SC 92" par la Société ALLIED COLLOIDS. On peut également utiliser un homopolymère réticulé du chlorure de méthacryloyloxyéthyl triméthylammonium contenant environ 50 % en poids de l'homopolymère dans de l'huile minérale ou dans un ester liquide. Ces dispersions sont commercialisées sous les noms de "SALCARE® SC 95" et "SALCARE® SC 96" par la Société ALLIED COLLOIDS.

D'autres polymères cationiques utilisables dans le cadre de l'invention sont des polyalkylèneimines, en particulier des polyéthylèneimines, des polymères contenant des motifs vinylpyridine ou vinylpyridinium, des condensats de  
 5 polyamines et d'épichlorhydrine, des polyuréylènes quaternaires et les dérivés de la chitine.

Parmi tous les polymères cationiques susceptibles d'être utilisés dans le cadre de la présente invention, on préfère mettre en oeuvre les polymères des familles (1),  
 10 (9), (10) (11) et (14) et encore plus préférentiellement les polymères de formules (W) et (U) suivantes :



15

La concentration en polymère cationique dans la composition selon la présente invention peut varier de 0,01 à 10% en poids par rapport au poids total de la composition, de préférence de 0,05 à 5% et plus préférentiellement encore de 0,1  
 20 à 3%.

Ladite composition peut également contenir des agents réducteurs ou antioxydants. Ceux-ci peuvent être choisis en particulier parmi le sulfite de sodium, l'acide thioglycolique, l'acide thiolactique, le bisulfite de sodium, l'acide  
 25 déhydroascorbique, l'hydroquinone, la 2-méthyl-hydroquinone, la ter-butyl-hydroquinone et l'acide homogentisique, et ils sont alors généralement présents

dans des quantités allant d'environ 0,05 à 1,5% en poids par rapport au poids total de la composition.

5 La composition selon l'invention peut également contenir un ou plusieurs alcools gras, ces alcools gras étant introduits sous forme pure ou de mélange. On peut citer parmi eux plus particulièrement les alcools laurique, cétylique, stéarylique, oléique et leurs mélanges. Ces alcools gras peuvent représenter de 0,001 à 20% en poids environ du poids total de la composition.

10 De préférence, la composition colorante et/ou la composition oxydante de la composition prête à l'emploi selon l'invention contient au moins un tensioactif nonionique, anionique, cationique ou amphotère dans la proportion d'environ 0,1 à 20% en poids.

Encore plus préférentiellement ladite composition contient au moins un tensioactif  
15 nonionique.

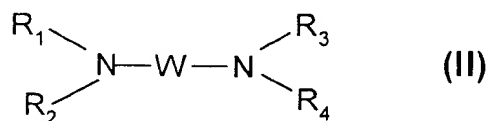
Bien entendu, l'homme de l'art veillera à choisir le ou les éventuels composés complémentaires mentionnés ci-avant, de manière telle que les propriétés avantageuses attachées intrinsèquement à la composition de teinture d'oxydation  
20 selon l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par la ou les adjonctions envisagées.

Dans la composition oxydante, l'agent oxydant est choisi de préférence parmi le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates ou ferricyanures de  
25 métaux alcalins, les persels tels que les perborates et les persulfates. L'utilisation du peroxyde d'hydrogène est particulièrement préférée. Cet agent oxydant est avantageusement constitué par une solution d'eau oxygénée dont le titre peut varier, plus particulièrement, d'environ 1 à 40 volumes, et encore plus préférentiellement d'environ 5 à 40.

30 On peut également utiliser à titre d'agent oxydant une ou plusieurs enzymes d'oxydoréduction telles que les laccases, les peroxydases et les oxydoréductases à 2 électrons (telles que l'uricase), le cas échéant en présence de leur donneur ou cofacteur respectif.

Le pH de la composition colorante ou de la composition prête à l'emploi et appliquée sur les fibres kératiniques [composition résultant du mélange de la composition colorante selon l'invention et de la composition oxydante], est généralement compris entre les valeurs 3 et 12. Il est de préférence compris entre 6 et 11, et peut être ajusté à la valeur désirée au moyen d'agents acidifiants ou alcalinisants bien connus de l'état de la technique en teinture des fibres kératiniques.

Parmi les agents alcalinisants on peut citer, à titre d'exemple, l'ammoniaque, les carbonates alcalins, les alcanolamines telles que les mono-, di- et triéthanolamines ainsi que leurs dérivés, les hydroxyalkylamines et les ethylènediamines oxyéthylénées et/ou oxypropylénées, les hydroxydes de sodium ou de potassium et les composés de formule (II) suivante :



dans laquelle, W est un reste propylène éventuellement substitué par un groupement hydroxyle ou un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ; R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> et R<sub>4</sub>, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ou hydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

Les agents acidifiants sont classiquement, à titre d'exemple, des acides minéraux ou organiques comme l'acide chlorhydrique, l'acide orthophosphorique, des acides carboxyliques comme l'acide tartrique, l'acide citrique, l'acide lactique, ou des acides sulfoniques.

La composition tinctoriale conforme à l'invention peut se présenter sous des formes diverses, telles que sous forme de liquides, de poudres, de crèmes, de gels, éventuellement pressurisés, ou sous toute autre forme appropriée pour réaliser une teinture des fibres kératiniques, et notamment des cheveux humains.

Le procédé de teinture selon l'invention consiste, de préférence, à appliquer la composition prête à l'emploi, réalisée extemporanément au moment de l'emploi à partir de la composition colorante selon l'invention et de la composition oxydante

- décrites ci-avant, sur les fibres kératiniques sèches ou humides, et à la laisser agir pendant un temps de pause variant, de préférence, de 1 à 60 minutes environ, et plus préférentiellement de 10 à 45 minutes environ, à rincer les fibres, puis éventuellement à les laver au shampoing, puis à les rincer à nouveau, et à
- 5 les sécher.

Les exemples qui suivent sont destinés à illustrer l'invention.

### EXEMPLES

- 10 On a préparé les compositions tinctoriales suivantes :  
(exprimées en grammes)

EXEMPLES	1 invention	2 art antérieur
Dichlorhydrate de 1-(4-aminophényl)-pyrrolidine (base d'oxydation selon l'invention).....	0,470	
Dichlorhydrate de 2,4-diamino-1-(β-hydroxyéthoxy)-benzène (coupleur).....	0,482	0,482
Sulfate de N,N-bis(β-hydroxyéthyl)-paraphénylènediamine (base d'oxydation selon l'art antérieur).....		0,392
Gomme de guar non ionique (MEYPRO-GUAR 50 de MEYHALL).....	0,75	0,75
Support de teinture (*).....	qs	qs
Eau déminéralisée..... q.s.p.....	100	100

#### (\*) Support de teinture

- Alkyl C<sub>8</sub>-C<sub>10</sub> polyglucoside en solution aqueuse à 60%, vendu
- 15 sous la dénomination ORAMIX CG 110 ® par la société SEPPIC 3,24 g MA\*
- Ethanol..... 18,0 g
- Alcool benzylique..... 1,8 g
- Polyéthylène glycol 400..... 2,7 g
- Sel pentasodique de l'acide diéthylène triamine pentacétique en
- 20 solution aqueuse à 40%, vendu sous la dénomination

DISSOLUINE D-40 ® par la société AKZO..... 0,43 g MA\*  
 - Métabisulfite de sodium..... 0,205 g  
 - Ammoniaque à 20,5% de NH<sub>3</sub> ..... 10,0 g

MA\* désigne Matière Active

5

Au moment de l'emploi, on a mélangé poids pour poids chacune des compositions tinctoriales décrites ci-dessus avec une solution de peroxyde d'hydrogène à 20 volumes (6% en poids).

- 10 Les mélanges ainsi réalisés ont été appliqués pendant 30 minutes sur des mèches de cheveux gris naturels à 90 % de blancs. Les mèches ont ensuite été rincées, lavées avec un shampoing standard, rincées à nouveau puis séchées.

15 La couleur a ensuite été mesurée au colorimètre MINOLTA CM2002 dans le système L\* a\* b\* .

Dans le système L\* a\* b\* les 3 paramètres désignent respectivement l'intensité (L\* ), la nuance (a\* ), et la saturation (b\* ).

20 Selon ce système, plus la valeur de L est élevée, plus la couleur est claire ou peu intense. Inversement, plus la valeur de L est faible, plus la couleur est foncée ou très intense.

Les résultats ont été réunis dans le tableau (I) ci-dessous.

Tableau (I)

EXEMPLES	L*
2	26.66
1	22.21

25

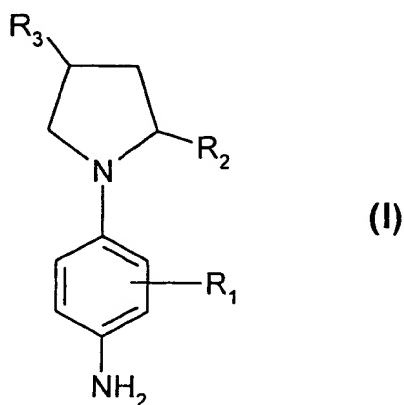
### Conclusion:

La teinture avec l'association selon l'invention (1) est plus puissante que celle de l'art antérieur (2) [valeur de L plus basse].



## REVENDICATIONS

1. Composition pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, comprenant,  
 5 dans un milieu approprié pour la teinture, (i) au moins une 1-(4-aminophényl)-pyrrolidine de formule (I) suivante à titre de précurseur de colorant d'oxydation :



dans laquelle,

- 10  $R_1$  désigne un atome d'hydrogène, un radical alkyle en  $C_1-C_6$ , ou monohydroxyalkyle en  $C_1-C_5$ , ou polyhydroxyalkyle en  $C_2-C_5$  ;  
 $R_2$  désigne un atome d'hydrogène, un radical  $-CONH_2$ , ou monohydroxyalkyle en  $C_1-C_5$ , ou polyhydroxyalkyle en  $C_2-C_5$  ;  
 $R_3$  désigne un atome d'hydrogène, ou un radical OH ;  
 15 et ses sels d'addition avec un acide,

**caractérisée** par le fait qu'elle comprend en outre au moins un polymère épaississant comportant au moins un motif sucre.

- 20 2. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que dans la formule (I) des 1-(4-aminophényl)-pyrrolidines,  $R_1$ ,  $R_2$  et  $R_3$  désignent un atome d'hydrogène.

3. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que dans la formule (I) des 1-(4-aminophényl)-pyrrolidines,  $R_1$  et  $R_3$  désignent un atome d'hydrogène et  $R_2$  désigne le radical  $-\text{CH}_2\text{OH}$ .
- 5 4. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que dans la formule (I) des 1-(4-aminophényl)-pyrrolidines,  $R_1$  désigne un atome d'hydrogène,  $R_2$  désigne le radical  $-\text{CH}_2\text{OH}$ , et  $R_3$  désigne le radical  $-\text{OH}$ .
- 10 5. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que dans la formule (I) des 1-(4-aminophényl)-pyrrolidines,  $R_1$  et  $R_3$  désignent un atome d'hydrogène, et  $R_2$  désigne le radical  $-\text{CONH}_2$ .
- 15 6. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que les sels d'addition avec un acide des 1-(4-aminophényl)-pyrrolidines de formule (I) sont choisis parmi les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates, les tartrates, les lactates et les acétates.
- 20 7. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que les 1-(4-aminophényl)-pyrrolidines de formule (I) et leurs sels d'addition avec un acide représentent de 0,001 à 10 % % en poids du poids total de la composition.
- 25 8. Composition selon la revendication 7, caractérisée par le fait que les 1-(4-aminophényl)-pyrrolidines de formule (I) et leurs sels d'addition avec un acide représentent de 0,01 à 8% % en poids du poids total de la composition.
- 30 9. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que le polymère épaississant comportant au moins un motif sucre est choisi dans le groupe comprenant :
  - (1) - les gommes de guar non-ioniques;
  - (2) - les gommes de biopolysaccharides d'origine microbienne telles que les gommes de Scléroglycane ou de Xanthane;

- (3) - les gommes issues d'exudats végétaux telles que les gommes Arabique, Ghatti, Karaya, Tragacanth, Carrageenane, Agar et Caroube;
- (4) - les pectines;
- (5) - les alginates;
- 5 (6) - les amidons;
- (7) - les hydroxyalkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)celluloses et carboxyalkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)celluloses.
10. Composition selon la revendication 9, caractérisée par le fait que la gomme de guar non-ionique est non modifiée.
- 10
11. Composition selon la revendication 9, caractérisée par le fait que l'hydroxyalkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)cellulose est une hydroxyéthylcellulose ou une hydroxypropylcellulose.
- 15
12. Composition selon la revendication 9, caractérisée par le fait que la carboxyalkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)cellulose est une carboxyéthylcellulose.
13. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le ou les polymères épaississants comportant au moins
- 20 un motif sucre représentent de 0,01 à 10% en poids du poids total de la composition.
14. Composition selon la revendication 13, caractérisée par le fait que le ou les polymères épaississants représentent de 0,1 à 5% en poids du poids total de la
- 25 composition.
15. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle contient au moins un coupleur.
- 30
16. Composition selon la revendication 15, caractérisée par le fait que les coupleurs sont choisis parmi les métaphénylènediamines, les métaaminophénols, les métadiphénols, les naphthols, les coupleurs hétérocycliques, et les sels d'addition de ces composés avec un acide.

17. Composition selon la revendication 16, caractérisée par le fait que les coupleurs sont choisis parmi le 2,4-diamino 1-( $\beta$ -hydroxyéthoxy) benzène, le 2-méthyl 5-amino phénol, le 5-N-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino 2-méthyl phénol, le 3-amino phénol, le 1,3-dihydroxy benzène, le 1,3-dihydroxy 2-méthyl benzène, le 4-chloro 1,3-dihydroxy benzène, le 2-amino 4-( $\beta$ -hydroxyéthylamino) 1-méthoxy benzène, le 1,3-diamino benzène, le 1,3-bis-(2,4-diaminophénoxy) propane, le sésamol, le 1-amino 2-méthoxy 4,5-méthylènedioxy benzène, l' $\alpha$ -naphtol, le 6-hydroxy indole, le 4-hydroxy indole, le 4-hydroxy N-méthyl indole, la 6-hydroxy indoline, la 2,6-dihydroxy 4-méthyl pyridine, le 1-H 3-méthyl pyrazole 5-one, le 1-phényl 3-méthyl pyrazole 5-one, la 2-amino 3-hydroxypyridine, le 3,6-diméthyl-pyrazolo-[3,2-c]-1,2,4-triazole, le 2,6-diméthyl-pyrazolo-[1,5-b]-1,2,4-triazole et leurs sels d'addition avec un acide.
18. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que les coupleurs sont présents dans des concentrations allant de 0,0001 à 15% en poids par rapport au poids total de la composition.
19. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle contient au moins une base d'oxydation additionnelle dans la proportion de 0,0001 à 15% en poids par rapport au poids total de la composition.
20. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle contient en outre au moins un colorant direct dans la proportion de 0,001 à 20% en poids par rapport au poids total de la composition.
21. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle contient en outre au moins un agent réducteur ou antioxydant dans des quantités allant de 0,05 à 1,5% en poids par rapport au poids total de la composition.

22. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle contient en outre au moins 0,01% en poids d'un polymère cationique par rapport au poids total de la composition.

5 23. Composition prête à l'emploi pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux caractérisée par le fait qu'elle est obtenue par mélange d'une composition colorante telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 à 22 et d'une composition oxydante contenant au moins un agent oxydant.

10

24. Composition selon la revendication 23, caractérisée par le fait que l'agent oxydant est choisi parmi le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates ou ferricyanures de métaux alcalins, les persels, les enzymes d'oxydoréduction telles que les laccases, les peroxydases et les oxydoréductases à 2 électrons, le cas échéant en présence de leur donneur ou cofacteur respectif.

15

25. Composition selon la revendication 24, caractérisée par le fait que l'agent oxydant est le peroxyde d'hydrogène.

20 26. Composition selon la revendication 25, caractérisée par le fait que l'agent oxydant est une solution d'eau oxygénée dont le titre varie de 1 à 40 volumes.

27. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle possède un pH allant de 3 à 12.

25

28. Composition selon la revendication 23, caractérisée par le fait que la composition colorante et/ou la composition oxydante contient au moins un tensioactif choisi parmi les tensioactifs anioniques, cationiques, non ioniques ou amphotères dans la proportion de 0,1 à 20% en poids par rapport au poids total de la composition.

30

29. Procédé de teinture d'oxydation des fibres kératiniques, et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, consistant à appliquer sur les fibres une composition colorante contenant, dans un milieu approprié pour

la teinture, au moins une 1-(4-aminophényl)-pyrrolidine de formule (I) telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 à 8, la couleur étant révélée à pH alcalin, neutre ou acide à l'aide d'une composition oxydante qui est mélangée juste au moment de l'emploi à la composition colorante ou qui est appliquée séquentiellement sans rinçage intermédiaire, au moins un polymère épaississant comportant au moins un motif sucre tel que défini à l'une quelconque des revendications 9 à 14 étant présent dans la composition colorante et/ou oxydante.

30. Dispositif à plusieurs compartiments ou " Kit " pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisé par le fait qu'il comporte au moins deux compartiments, dont l'un d'entre eux contient au moins une 1-(4-aminophényl)-pyrrolidine de formule (I) telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 à 8, et un deuxième compartiment contenant au moins un agent oxydant, au moins un polymère épaississant comportant au moins un motif sucre tel que défini à l'une quelconque des revendications 9 à 14 étant présent dans le premier compartiment et/ou dans le second compartiment.

31. Dispositif à plusieurs compartiments ou " Kit " pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisé par le fait qu'il comporte au moins un compartiment contenant au moins une 1-(4-aminophényl)-pyrrolidine de formule (I) telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 à 8, au moins un compartiment contenant au moins un polymère épaississant comportant au moins un motif sucre tel que défini à l'une quelconque des revendications 9 à 14, et au moins un autre compartiment contenant au moins un agent oxydant.

- (3) - les gommes issues d'exudats végétaux telles que les gommes Arabique, Ghatti, Karaya, Tragacanth, Carrageenane, Agar et Caroube;
- (4) - les pectines;
- (5) - les alginates;
- 5 (6) - les amidons;
- (7) - les hydroxyalkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)celluloses et carboxyalkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)celluloses.
10. Composition selon la revendication 9, caractérisée par le fait que la gomme de guar non-ionique est non modifiée.
- 10 11. Composition selon la revendication 9, caractérisée par le fait que l'hydroxyalkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)cellulose est une hydroxyéthylcellulose ou une hydroxypropylcellulose.
- 15 12. Composition selon la revendication 9, caractérisée par le fait que la carboxyalkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)cellulose est une carboxyméthylcellulose.
- 20 13. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le ou les polymères épaississants comportant au moins un motif sucre représentent de 0,01 à 10% en poids du poids total de la composition.
- 25 14. Composition selon la revendication 13, caractérisée par le fait que le ou les polymères épaississants représentent de 0,1 à 5% en poids du poids total de la composition.
15. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle contient au moins un coupleur.
- 30 16. Composition selon la revendication 15, caractérisée par le fait que les coupleurs sont choisis parmi les métaphénylènediamines, les métaaminophénols, les métadiphénols, les naphhtols, les coupleurs hétérocycliques, et les sels d'addition de ces composés avec un acide.

**FINNEGAN, HENDERSON, FARABOW,  
GARRETT & DUNNER, L.L.P.  
1300 I STREET, N.W.  
WASHINGTON, D.C. 20005**

**NEW U.S. PATENT APPLICATION  
FILING DATE: APRIL 18, 2001  
INVENTOR: SYLVAIN KRAVTCHENKO ET AL.  
ATTY. DOCKET NO.: 05725.0879-00000**